

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019469

International filing date: 17 December 2004 (17.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-423726
Filing date: 19 December 2003 (19.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

17.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 9 日
Date of Application:

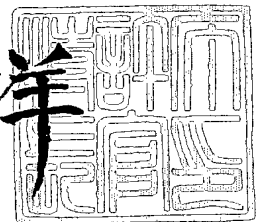
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 2 3 7 2 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 3 7 2 6]

出 願 人 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社
Applicant(s): ダウ コーニング アジア株式会社

2 0 0 5 年 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0001840
【提出日】 平成15年12月19日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08L 83/05
C08L 83/07

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内
【フリガナ】 ヨシタケ マコト
【氏名】 吉武 誠

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内
【フリガナ】 ナカニシ コウジ
【氏名】 中西 康二

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区千葉港3番30号 カルム千葉ガーデンポート1203号
【フリガナ】 ムラカミ マサシ
【氏名】 村上 正志

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎681番地 イクセレンス姉崎205号
【フリガナ】 タケウチ カスミ
【氏名】 竹内 香須美

【特許出願人】
【識別番号】 000110077
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社
【代表者】 齊藤 圭史郎

【特許出願人】
【識別番号】 000109185
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
【氏名又は名称】 ダウ コーニング アジア株式会社
【代表者】 一谷 秀司

【代理人】
【識別番号】 100091579
【弁理士】
【氏名又は名称】 久保田 芳譽

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 057222
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9706408
【包括委任状番号】 0305538

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) 平均組成式: $R^1_a R^2_b (HO)_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ (1)

(式中、 R^1 は炭素原子数 2～10 のアルケニル基、 R^2 は非置換もしくは置換一価炭化水素基(ただしアルケニル基を除く)およびアルコキシ基から選ばれる基であり、 R^2 の少なくとも 30 モル%はフェニル基であり、 a 、 b および c は $a+b+c$ が 1.0～2.0、 a が 0.1 以上、 c が 0.2 以上を満足する正数である。)で示される、少なくともケイ素原子に直結したアルケニル基、水酸基およびフェニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂 100 重量部、

(B) 平均組成式: $H_d R^3_e SiO_{(4-d-e)/2}$ (2)

(式中、 R^3 は非置換もしくは置換一価炭化水素基(ただしアルケニル基を除く)、アルコキシ基および水酸基から選ばれる基であり、 R^3 の少なくとも 20 モル%はフェニル基であり、 d は 0.35～0.65、 e は 0.90～1.70 である。)で示される、少なくともケイ素原子に直結したフェニル基を含有するオルガノハイドロジェンオリゴシロキサンもしくはオルガノハイドロジェンポリシロキサン 20～100 重量部、および

(C) 触媒量の付加反応硬化触媒からなる付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

【請求項 2】

硬化物の ASTM D2240-86 に規定されるタイプ D デュロメータによる硬さが 60～100 であり、厚み 4mm の硬化物を相対湿度 85%、温度 85℃ の雰囲気中に 15 時間放置後、相対湿度 25%、温度 25℃ の雰囲気中に取り出してから 6 時間以内では硬化物の 850nm での透過率の初期の透過率からの低下率が 10% 以下である請求項 1 記載の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

【請求項 3】

硬化前の 25℃ での粘度が 1Pa・s 未満であり、硬化物の ASTM D2240-86 に規定されるタイプ D デュロメータによる硬さが 60～100 であり、硬化物の KIS K6911 に規定される曲げ強さが 30 MPa 以上である請求項 1 または請求項 2 記載の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は少なくともケイ素原子に直結したアルケニル基、水酸基およびフェニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂と少なくともケイ素原子に直結したフェニル基を含有するオルガノハイドロジェンオリゴシロキサンもしくはオルガノハイドロジェンポリシロキサンと付加反応硬化触媒とからなる付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

光学用レンズ等の光学部品用として、加工性、軽量化、低コスト、耐衝撃性等の点から有機樹脂材料が無機ガラス材料に代わって使用されている。しかし、近年、光学部品の小型化や光源の高輝度化に伴い、有機樹脂材料が高温、高光度にさらされるために、耐熱性や耐光性に優れた透明有機樹脂材料の開発が求められている。シリコン樹脂は、耐熱性、耐寒性、電気絶縁性、耐候性、撥水性、透明性等に優れていることが広く知られており、硬化性シリコン樹脂組成物は種々の工業分野で使用されている。中でも、変色しにくく、物理的劣化しにくいという性質は他の有機樹脂材料に比べて優れているので、光学部品材料としての利用を期待できる。

【0003】

硬化性シリコン樹脂組成物、すなわち、硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物のなかでも、付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、硬化が迅速であり、硬化に伴う副生物の生成がなく、成形性が良好であるという特徴がある。このような付加反応硬化型シリコン樹脂組成物として、例えば、特公昭52-44900（対応米国特許第3,732,330号）には $C_6H_5SiO_{3/2}$ 単位と $CH_2=CH(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位とからなるメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂、式 $[H(CH_3)_2SiO]_2Si(C_6H_5)_2$ で示されるジ（ジメチルハイドロジェンシロキシ）ジフェニルシランおよび白金触媒からなる硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物が開示されており、特公昭53-20545にはモノフェニルシロキサン単位とジフェニルシロキサン単位とジメチルシロキサン単位とビニルメチルシロキサン単位とからなるメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂、ジフェニルシロキサン単位とメチルハイドロジェンシロキサン単位とジメチルシロキサン単位とトリメチルシロキサン単位とからなる直鎖状メチルフェニルハイドロジェンポリシロキサンおよび白金触媒からなる硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物が開示されており、電気・電子部品のエンキャプシュラント、注型剤、被覆剤等として有用とされている。特開2002-265787にはフェニル基とアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂、フェニル基含有オルガノハイドロジェンポリシロキサンおよびヒドロシリル化反応硬化触媒からなる付加反応硬化型シリコン樹脂組成物が提案され、硬化物が透明、高強度、高硬度であり電気・電子機器、OA機器、精密機器に有用とされている。

【0004】

しかしながら、メチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂は通常固形状であるか高粘度の液状であるため、上記組成物は注型性、流動性が良好でない。そこで、特開昭54-159459には、 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 単位と $CH_2=CH(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位とからなるメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂、式 $[H(CH_3)_2SiO]_2Si(C_6H_5)_2$ または $[H(CH_3)_2SiO]_3Si(C_6H_5)$ で示されるジメチルハイドロジェンシロキシフェニルシラン、白金触媒に加えて反応性希釈剤としてジフェニルビス（ジメチルビニルシロキシ）シランを配合した付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物が提案されており、特開平11-1619の実施例1にはメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂、メチルフェニルハイドロジェンオリゴシロキサン、白金触媒に加えて式 $[CH_2=CH(CH_3)_2Si]_2O$ で示されるジシロキサンを配合した付加反応硬化型シリコン樹脂組成物が記載されている。しかしながら、これら特許文献には、硬化物を高湿度下で加熱後、冷却すると、全体が白濁して光透過率が低下する現象を抑制した硬化性オルガ

ノポリシロキサン樹脂組成物ないし付加反応硬化型シリコン樹脂組成物は記載も示唆もされていない。硬化物が白濁し、光透過率が低下すると、光学部材用として不適である。例えば、発光素子に近接した光学レンズ；発光素子、受光素子などのモールド剤、封止剤、被覆剤、接着剤などに応用した場合には、硬化物が白濁すると光量低下による機能低下、作動不良などの問題を生じる。また、上記特許文献の幾つかには、25℃における粘度が1Pa・s未満の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物では、実用上十分な硬度と強度を有する硬化物が得られないことが示唆されており、それら以外の特許文献には、粘度と硬度あるいは強度の関係は記載も示唆もされていない。付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物の粘度は、必ずしも低いほど良いというものではないが、スピニングや浸透圧により狭い箇所浸透させるなどの手段をとる硬化方法では、粘度はできるだけ低いことが好ましい。1Pa・s以上の粘度を有する付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物では、溶剤希釈、加温など付加的な条件を必要とし、作業性が低下するという問題がある。

【0005】

【特許文献1】特公昭52-44900号公報

【特許文献2】米国特許第3,732,330号公報

【特許文献3】特開2002-265787号公報

【特許文献4】特開昭54-159459号公報

【特許文献5】特開平11-1619号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明者らは上記問題点を解決すべく鋭意研究した結果、少なくともアルケニル基、水酸基とフェニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂中のアルケニル基、水酸基およびフェニル基の含有量、フェニル基含有オルガノハイドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子とフェニル基の含有量、これら成分の配合比を特定することにより、本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物に到達した。本発明の目的は、硬化前は流動性、成形性が優れ、硬化物が透明、高硬度、高強度でありながら、高湿度下加熱した後も白濁せず、透明性を保ち、また25℃の粘度が1Pa・s未満であっても十分な硬度と強度を有する硬化物を与える付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、(A) 平均組成式： $R^1_a R^2_b (HO)_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ (1)

(式中、 R^1 は炭素原子数2～10のアルケニル基、 R^2 は非置換もしくは置換一価炭化水素基（ただしアルケニル基を除く）およびアルコキシ基から選ばれる基であり、 R^2 の少なくとも30モル%はフェニル基であり、a、bおよびcは $a+b+c$ が1.0～2.0、 a が0.1以上、 c が0.2以上を満足する正数である。）で示される、少なくともケイ素原子に直結したアルケニル基、水酸基およびフェニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂100重量部、

(B) 平均組成式： $H_d R^3_e SiO_{(4-d-e)/2}$ (2)

(式中、 R^3 は非置換もしくは置換一価炭化水素基（ただしアルケニル基を除く）、アルコキシ基および水酸基から選ばれる基であり、 R^3 の少なくとも20モル%はフェニル基であり、dは0.35～0.65、eは0.90～1.70である。）で示される、少なくともケイ素原子に直結したフェニル基を含有するオルガノハイドロジェンオリゴシロキサンもしくはオルガノハイドロジェンポリシロキサン20～100重量部、および

(C) 触媒量の付加反応硬化触媒からなる付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物；

硬化物のASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータによる硬さが60～100であり、厚み4mmの硬化物を相対湿度85%、温度85℃の雰囲気中に15時間放置後、相対湿度25%、温度25℃の雰囲気中に取り出してから6時間以内では硬化物の850nmでの透過率の初期の透過

率からの低下率が10%以下である上記付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物；および

硬化前の25℃での粘度が1Pa・s未満であり、硬化物のASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータによる硬さが60~100であり、硬化物のKIS K6911に規定される曲げ強さが30MPa以上である上記付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、硬化前は流動性、成形性が優れ、その硬化物が透明、高硬度、高強度でありながら、高湿度下で加熱後も白濁しない。すなわち、高温高湿条件にさらされた後も初期の透明性を損なうことがない。また、本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、その粘度が1Pa・s未満の場合であっても、高い硬度と強度の硬化物を与える。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

(A)成分である平均組成式 (1)で示される少なくともケイ素原子に直結したアルケニル基、水酸基およびフェニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂は、本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物の主成分である。そのアルケニル基および水酸基は (C)成分の触媒作用により (B)成分中のケイ素原子結合水素原子と付加反応あるいは脱水素縮合反応して架橋し、硬化する。平均組成式(1)： $R^1_a R^2_b (HO)_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ 中、 R^1 はケイ素原子に直結した炭素原子数2~10のアルケニル基であり、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、デセニル基が例示されるが、付加反応性と、該オルガノポリシロキサン樹脂の作りやすさの点で、ビニル基が好ましい。 R^2 はケイ素原子に直結したアルケニル基以外の一価の非置換もしくは置換炭化水素基およびアルコキシ基から選ばれる基である。アルケニル基以外の一価の非置換もしくは置換炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基などのアリアル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-(ノナフルオロブチル)エチル基などのハロアルキル基；エチルベンジル基、1-フェネチル基などのアラルキル基が例示されるが、フェニル基のみ、メチル基とフェニル基が好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基が例示されるが、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。全 R^2 中のアルコキシ基の割合は10モル%以下であることが好ましい。硬化物が高強度、高硬度、透明となるため分子中の全 R^2 の少なくとも50モル%はフェニル基である必要がある。HOは水酸基であり、ケイ素原子に直結している。

【0010】

aは (A)成分中のケイ素1原子あたりのアルケニル基の平均数を示し、bは (A)成分中のケイ素1原子あたりのアルケニル基以外の一価の非置換もしくは置換炭化水素基およびアルコキシ基から選ばれる基の平均数を示し、cは (A)成分中のケイ素1原子あたりの水酸基の平均数を示す。a、b、cの合計は1.0~2.0の範囲内であり、好ましくは1.5~2.0の範囲内である。aは0.1以上、cは0.2以上である必要がある。これらの範囲を外れると、硬化物は目的とする特性が発現しにくくなる。本成分は、25℃において通常固形状または粘ちょうな液状であり、液状である場合は、その粘度は25℃において通常10Pa・s以上である。本成分の分子構造は通常分枝した鎖状、網状または三次元状である。

【0011】

このような(A)成分を構成するシロキサン単位として、 $ViMe_2SiO_{1/2}$ 単位、 $ViMePhSiO_{1/2}$ 単位、 Me_3SiO 単位、 $Me_2SiO_{2/2}$ 単位、 $ViMeSiO_{2/2}$ 単位、 $PhSiO_{3/2}$ 単位、 $MeSiO_{3/2}$ 単位、 $ViSiO_{3/2}$ 単位、 $SiO_{4/2}$ 単位が例示される。なお、式中、Meはメチル基を、Viはビニル基を、Phはフェニル基を意味し、以下同様である。アルコキシ基と水酸基は上記シロキサン単位のケイ素原子に結合している。(A)成分の具体例として、以下のシロキサン単位式および平均組成式で示され、少なくともアルケニル基、水酸基およびフェニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂がある。シロキサン単位式は、分子を構成する全シロキサン単位を

1 モルとした場合の各シロキサン単位の数を表示したものである。

$(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.20} (\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.20} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.60} (\text{HO}_{1/2})_{0.22}$,

$\text{Vi}_{0.20}\text{Me}_{0.60}\text{Ph}_{0.60}(\text{HO})_{0.22}\text{SiO}_{1.19}$

$a=0.20$ 、 $b=1.20$ 、 $c=0.22$ 、 $a+b+c=1.62$ 、 Ph/R^2 (モル%)=50.0 ;

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.12} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.88} (\text{HO}_{1/2})_{0.25}$,

$\text{Vi}_{0.12}\text{Me}_{0.24}\text{Ph}_{0.88}(\text{HO})_{0.25}\text{SiO}_{1.255}$

$a=0.12$ 、 $b=1.12$ 、 $c=0.25$ 、 $a+b+c=1.49$ 、 Ph/R^2 (モル%)=78.6 ;

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.15} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.85} (\text{MeO}_{1/2})_{0.03} (\text{HO}_{1/2})_{0.34}$,

$\text{Vi}_{0.15}\text{Me}_{0.30}(\text{MeO})_{0.03}\text{Ph}_{0.85}(\text{HO})_{0.34}\text{SiO}_{1.165}$

$a=0.15$ 、 $b=1.18$ 、 $c=0.34$ 、 $a+b+c=1.67$ 、 Ph/R^2 (モル%)=72.0 ;

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75} (\text{MeO}_{1/2})_{0.04} (\text{HO}_{1/2})_{0.32}$

$\text{Vi}_{0.25}\text{Me}_{0.50}(\text{MeO})_{0.04}\text{Ph}_{0.75}(\text{HO})_{0.32}\text{SiO}_{1.07}$

$a=0.25$ 、 $b=1.29$ 、 $c=0.32$ 、 $a+b+c=1.86$ 、 Ph/R^2 (モル%)=58.1 ;

なお、 R^2 は Me と Ph の合計モル量である。

【0012】

(B)成分である平均組成式(2)で示され少なくともフェニル基を含有するオルガノハイドロジェンオリゴシロキサンもしくはオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、そのケイ素原子結合水素原子が(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基と付加反応、すなわち、ヒドロシリル化反応して(A)成分を架橋させる。

【0013】

平均組成式(2)中、Hは水素原子でありケイ素原子に直結している。 R^3 はアルケニル基以外の非置換もしくは置換一価炭化水素基、アルコキシ基および水酸基から選ばれる基であり、その少なくとも20モル%はフェニル基である。 R^3 のアルケニル基以外の非置換もしくは置換一価炭化水素基は前記 R^2 中のアルケニル基以外の非置換もしくは置換一価炭化水素基と同じ基が例示されるが、好ましくはフェニル基のみ、あるいはメチル基とフェニル基である。アルコキシ基は、前記 R^2 中のアルコキシ基と同じ基が例示されるが、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。硬化物が高強度、高硬度、透明となるため分子中の全 R^3 の少なくとも20モル%はフェニル基である必要があり、全 R^3 中のアルコキシ基と水酸基の割合は、どちらも10モル%以下であることが好ましい。 d は(B)成分中のケイ素一原子あたりのケイ素原子結合水素原子数を示し、0.35~0.65の範囲内である。 e は(B)成分中のケイ素一原子あたりの R^3 の平均数を示し、0.90~1.70、好ましくは1.30~1.70の範囲内である。本成分は、25℃において固体状、液状のいずれでもよいが、本発明組成物の調製を容易にするためには液状であることが好ましく、25℃における粘度が10Pa・s以下であることが好ましく、1~1000mPa・sであることがより好ましい。

【0014】

このような(B)成分としては、具体的には、以下のシロキサン単位式と平均組成式で示されるメチルフェニルハイドロジェンオリゴシロキサンもしくはメチルフェニルハイドロジェンポリシロキサンが例示される。

$(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.65} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.35}$ 、 $\text{H}_{0.65}\text{Me}_{1.3}\text{Ph}_{0.35}\text{SiO}_{0.85}$

$d=0.65$ 、 $e=1.65$ 、 Ph/R^3 (モル%)=21 ;

$(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.6} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$ 、 $\text{H}_{0.6}\text{Me}_{1.2}\text{Ph}_{0.4}\text{SiO}_{0.9}$

$d=0.6$ 、 $e=1.6$ 、 Ph/R^3 (モル%)=25 ;

$(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.4} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.6}$ 、 $\text{H}_{0.4}\text{Me}_{0.8}\text{Ph}_{0.6}\text{SiO}_{1.1}$

$d=0.4$ 、 $e=1.4$ 、 Ph/R^3 (モル%)=43 ;

$(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.35} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.65}$ 、 $\text{H}_{0.35}\text{Me}_{0.7}\text{Ph}_{0.65}\text{SiO}_{1.15}$

$d=0.35$ 、 $e=1.05$ 、 Ph/R^3 (モル%)=48 ;

$(\text{HMeSiO}_{2/2})_{0.65} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.35}$ 、 $\text{H}_{0.65}\text{Me}_{0.65}\text{Ph}_{0.35}\text{SiO}_{1.175}$

$d=0.65$ 、 $e=1.0$ 、 Ph/R^3 (モル%)=35 ;

$(\text{HMeSiO}_{2/2})_{0.5} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.5}$ 、 $\text{H}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{Ph}_{0.5}\text{SiO}_{1.25}$

$d=0.5$ 、 $e=1.0$ 、 Ph/R^3 (モル%)=50 ;

$(\text{HMeSiO}_{2/2})_{0.35}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.65}$, $\text{H}_{0.35}\text{Me}_{0.35}\text{Ph}_{0.65}\text{SiO}_{1.325}$
 $d=0.35$ 、 $e=1.0$ 、 Ph/R^3 (モル%)=65;

$(\text{HMePhSiO}_{1/2})_{0.6}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$, $\text{H}_{0.6}\text{Me}_{0.6}\text{Ph}_{1.0}\text{SiO}_{0.9}$
 $d=0.6$ 、 $e=1.6$ 、 Ph/R^3 (モル%)=63;

$(\text{HMePhSiO}_{1/2})_{0.4}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.6}$, $\text{H}_{0.4}\text{Me}_{0.4}\text{Ph}_{1.0}\text{SiO}_{1.1}$
 $d=0.4$ 、 $e=1.4$ 、 Ph/R^3 (モル%)=71

なお、 R^3 は MeとPhの合計モル量である。(B)成分は、2種以上を併用しても良い。

【0015】

(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して、20~100重量部である。なお、(A)成分中のアルケニル基1モルに対する(B)成分中のケイ素原子結合水素原子は、硬化性と硬化物の物性の点で0.5~3モルであることが好ましく、0.7~2.0モルとなる量であることがより好ましい。

【0016】

(C)成分である付加反応触媒は、(A)成分中のアルケニル基と(B)成分中のケイ素原子結合水素原子との付加反応、すなわち、ヒドロシリル化反応を起こすために必要であるが、同時に、(A)成分中の水酸基と(B)成分中のケイ素原子結合水素原子との脱水素縮合反応の触媒ともなり得るものである。しかし、触媒活性は、脱水素縮合反応よりも付加反応において高いことが好ましく、そのような触媒としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とジオレフィン類との錯体、白金ビス(エチルアセトアセテート)、白金ビス(アセチルアセトネート)、塩化白金酸と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体等の白金系触媒;パラジウム系触媒;ロジウム系触媒等の白金族金属系触媒が例示される。これらのうちでは、白金系触媒が好ましい。この付加反応触媒はいわゆる触媒量で用いられ、金属換算で(A)成分、(B)成分の合計重量に対し通常1~500ppm、好ましくは2~100ppmである。

【0017】

本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物には上記(A)成分~(C)成分に加え、粘度を低減し、注型作業性、流動性を向上させるために少なくともアルケニル基とフェニル基を含有するオルガノオリゴシロキサンを、また常温での硬化を抑制してポットライフを長くするためにヒドロシリル化反応遅延剤を、本発明の目的が損なわれない範囲で配合してもよい。そのような少なくともアルケニル基とフェニル基を含有するオルガノオリゴシロキサンとしては、具体的に、3,3-ジフェニル-1,5-ジビニル1,1,5,5-テトラメチルトリシロキサン、3-フェニル-1,5-ジビニル1,1,3,5,5-ペンタメチルトリシロキサン、フェニルトリス(ジメチルビニルシロキシ)シランが例示される。また、本発明の効果が損なわれない範囲で、必要に応じてフュームドシリカ、石英粉末等の微粒子状シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛等の無機充填剤や顔料、難燃剤、耐熱剤、酸化防止剤等を配合してもよい。本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は上記(A)成分~(C)成分および必要に応じて上記任意成分を混合することにより容易に製造することができる。(A)成分~(C)成分を混合すると常温でも硬化反応が始まるので、さらにヒドロシリル化反応遅延剤を配合してポットライフを延長することが好ましい。(A)成分と(B)成分と(C)成分を反応が起きない組み合わせの混合物の形で保存しておき、使用前に均一に混合することが好ましい。

【0018】

本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物の粘度は常温で液状であれば特に限定されないが、硬化方法に応じた適切な注型作業性、流動性を得るためには、25℃で100Pa・s以下であることが好ましく、10Pa・s以下であることがより好ましく、1Pa・s以下であることがさらに好ましい。本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、常温で放置すると徐々に硬化し、加熱すると迅速に硬化させることができ、射出成形、圧縮成形、注型成形、コーティングなどにより所望の形状の硬化物を得ることができる。硬化温度、硬化時間は、通常100℃~200℃で30分間から1秒間である。硬化終了後、少量ないし微量の揮発性成分を除去するために、150℃~250℃で10分~2時間程度の

2次硬化（ポストキュア）を行うことが好ましい。

【0019】

本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、その硬化物のASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータによる硬さが60~100である。なお、ASTM D2240-86には、JIS K7215-1986プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法が対応している。また、本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を用いて成形した厚み4mmの硬化物は、それを相対湿度85%、温度85℃の雰囲気、例えば空気中に15時間放置後、相対湿度25%、温度25℃の雰囲気、例えば空気中に取り出してから6時間以内では、850nmでの透過率は初期の透過率からの低下率が10%以下であり、好ましくは5%以下であり、より好ましくは1%以下である。なお、初期の透過率は、相対湿度85%、温度85℃の雰囲気中に放置する前の透過率を意味する。従来公知の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、透明な硬化物が得られても、相対湿度85%、温度85℃の雰囲気中に15時間放置後、相対湿度25%、温度25℃の雰囲気中に取り出すと、やがて白濁して透明性が低下するという問題がある。ところが、本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物の硬化物はこのような白濁を起こさず、初期の透明性が維持されるという特徴がある。なお、ここで云う白濁は、高湿度、高温の雰囲気の湿度、温度、放置時間；取り出し後の雰囲気の湿度と温度；硬化物の厚みにより変化し、一般に、高湿度、高温の雰囲気の湿度と温度が高く、放置時間が長く、取り出し後の雰囲気の湿度と温度が低く、硬化物が厚いほど白濁の程度、すなわち光透過率の低下が大きくなる傾向がある。また、一般に、最大の白濁を生じるのに数分から数時間を要し、その後、徐々に白濁が薄れる現象が観察される。

【0020】

本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、組成物の25℃での粘度が1Pa・s未満というように低粘度である場合でも、硬化物のASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータによる硬さが60~100であり、かつ、硬化物のJIS K6911に規定される曲げ強さが30MPa以上というように高強度であるという特徴がある。従来公知の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物では、十分な強度を得るためには、1Pa・s以上の粘度を最低限必要としており、例えば、スピンコーティングや浸透圧により狭い箇所に浸透させるなどの低粘度を必要とする作業においては、溶剤で希釈したり、加温下で作業するなどの方法で粘度を下げる必要があるという問題がある。ところが、本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物では、その粘度が1Pa・s未満というように低粘度である場合でも、硬化物のASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータによる硬さが60~100であり、かつ、硬化物のJIS K6911に規定される曲げ強さが30MPa以上というように高強度であるので、溶剤希釈、加温などを行わなくても、低粘度を必要とする作業に供することができるという利点がある。

【0021】

本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、その硬化物が透明性に優れ、高温高湿下に放置された後も白濁による光透過率の低下を起こさないという特徴から、光学部材に好適である。ここで、光学部材は、可視光、赤外線、紫外線、遠紫外線、X線、レーザーなどの光がその中を通過する部材を意味し、光学レンズ、プリズム、導光板、偏向板、導光路、シート、フィルムのような定形物；モールド剤、封止剤、被覆剤、接着剤のような不定形物がある。また、本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、1Pa・s未満という低粘度であっても、高硬度、高強度の硬化物を与えるという特徴から、低粘度を必要とする作業に好適である。このような作業としては、スピンコーティング、インクジェット法、マイクロインプリント法、浸透法などがあり、薄膜形成、微細パターン形成、微細空隙のシーリングなどに有用である。具体的な用途としては、層間絶縁膜、光導波路、カラーフィルタ、マイクロレンズアレイ、フレネルレンズなどの成形やアンダーフィル絶縁剤が挙げられる。

【実施例】

【0022】

以下、合成例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。粘度は25℃でE型回転粘度計により測定した。硬化物試験体は、調製した付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を長さ100mmX幅10mmX厚さ4mmの金型に流しこみ、170℃で15分間加熱して硬化させ、硬化物を金型から取り出した後、200℃で30分間2次硬化を行ない作製した。タイプDデュロメータによる硬さはASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータを用いて測定した。曲げ強さはJIS K6911に従い、島津スペクトロメーターを用い測定した。850 nmの光透過率は、前記硬化物試験体を石英セルに入れ、間隙をトルエンで満たして、自動分光光度計で透過スペクトルを測定することにより求めた。白金含有量の%は重量%を意味する。

【0023】

[合成例1]

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコに、水52.7g、トルエン150g、イソプロピルアルコール23.4gを投入して混合し、攪拌しつつ、フェニルトリクロロシラン95.2g、メチルビニルジクロロシラン21.2g、ジメチルジクロロシラン19.4gの混合物を1時間かけて滴下した。滴下終了後、攪拌しつつ75℃に昇温して1時間還流した。冷却後、下層を分離し、上層のトルエン溶液層を2回水洗した。水洗したトルエン溶液層に5%炭酸水素ナトリウム水溶液100gを加え、攪拌しつつ75℃に昇温して1時間還流した。冷却後、下層を分離し、上層のトルエン溶液層を3回水洗した。残ったトルエン溶液層を減圧濃縮して、下記シロキサン単位式と平均組成式で示され、25℃で固体状の水酸基含有メチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂82.3gを得た。

$(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.20}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.20}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.60}(\text{HO}_{1/2})_{0.22}$,
 $\text{Vi}_{0.20}\text{Me}_{0.60}\text{Ph}_{0.60}(\text{HO})_{0.22}\text{SiO}_{1.19}$

【0024】

[合成例2]

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコに、水21.6g、トルエン120g、イソプロピルアルコール36.0gを投入して混合し、攪拌しつつ、フェニルトリクロロシラン126.9gを1時間かけて滴下した。滴下終了後、攪拌しつつ75℃に昇温して1時間還流した。冷却後、下層を分離し、上層のトルエン溶液層を2回水洗した。水洗したトルエン溶液層に5%炭酸水素ナトリウム水溶液100gを加え、攪拌しつつ75℃に昇温して1時間還流した。冷却後、下層を分離し、上層のトルエン溶液層を3回水洗した。還流冷却管に水分離管を取り付け、残ったトルエン溶液層を攪拌しつつ昇温、還流し、水分を除去した。得られたトルエン溶液に1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン9.8gを加え、攪拌しつつ昇温し、2時間還流させた。冷却後、反応液を減圧濃縮して、下記シロキサン単位式と平均組成式で示され、25℃で固体状の水酸基含有メチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂86.1gを得た。

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.12}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.88}(\text{HO}_{1/2})_{0.25}$,
 $\text{Vi}_{0.12}\text{Me}_{0.24}\text{Ph}_{0.88}(\text{HO})_{0.25}\text{SiO}_{1.255}$

【0025】

[合成例3]

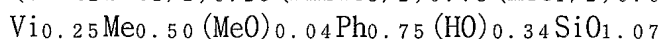
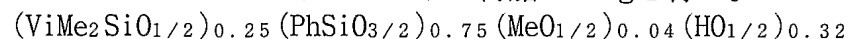
攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコに1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン13.8 g、水90.9g、トリフルオロメタンスルホン酸0.14gおよびトルエン200gを投入して混合し、攪拌しつつフェニルトリメトキシシラン166.7gを1時間かけて滴下し、滴下終了後、1時間加熱還流した。冷却後、下層を分離し、トルエン溶液層を3回水洗した。水洗したトルエン溶液層に5%炭酸水素ナトリウム水溶液100gを加え、攪拌しつつ75℃に昇温して1時間還流した。冷却後、下層を分離し、上層のトルエン溶液層を3回水洗した。残ったトルエン溶液層を減圧濃縮して、下記シロキサン単位式と平均組成式で示され、25℃で固体状の水酸基とメトキシ基を含有するメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂121.5gを得た。

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.85}(\text{MeO}_{1/2})_{0.03}(\text{HO}_{1/2})_{0.34}$,
 $\text{Vi}_{0.15}\text{Me}_{0.30}(\text{MeO})_{0.03}\text{Ph}_{0.85}(\text{HO})_{0.34}\text{SiO}_{1.165}$

【0026】

[合成例4]

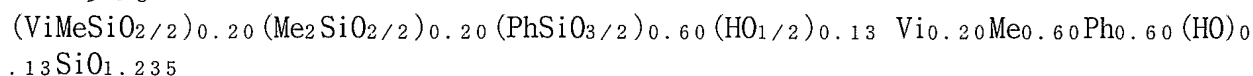
攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコに1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン23.7 g、水82.6g、トリフルオロメタンスルホン酸0.13gおよびトルエン200gを投入して混合し、攪拌しつつフェニルトリメトキシシラン151.5gを1時間かけて滴下し、滴下終了後、1時間加熱還流した。冷却後、下層を分離し、トルエン溶液層を3回水洗した。水洗したトルエン溶液層に5%炭酸水素ナトリウム水溶液100gを加え、攪拌しつつ75℃に昇温して1時間還流した。冷却後、下層を分離し、上層のトルエン溶液層を3回水洗した。残ったトルエン溶液層を減圧濃縮して、下記シロキサン単位式と平均組成式で示され、25℃で半固体状であり粘度が5000Pa・s以上の水酸基とメトキシ基を含有するメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂122.2gを得た。



【0027】

[合成例5]

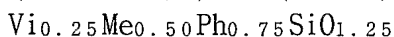
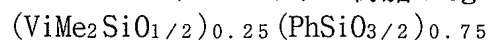
攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコに、水52.7g、トルエン150g、イソプロピルアルコール23.4gを投入して混合し、攪拌しつつ、フェニルトリクロロシラン95.2g、メチルビニルジクロロシラン21.2g、ジメチルジクロロシラン19.4gの混合物を1時間かけて滴下した。滴下終了後、攪拌しつつ75℃に昇温して1時間還流した。冷却後、下層を分離し、上層のトルエン溶液層を2回水洗した。水洗したトルエン溶液層に5%炭酸水素ナトリウム水溶液100gを加え、攪拌しつつ75℃に昇温して5時間還流した。冷却後、下層を分離し、上層のトルエン溶液層を3回水洗した。残ったトルエン溶液層を減圧濃縮して、下記シロキサン単位式と平均組成式で示され、25℃で固体状の水酸基含有メチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂80.3 gを得た。本合成例は合成例1の水洗したトルエン溶液層に5%炭酸水素ナトリウム水溶液100gを加えた後の還流時間1時間を5時間に延長したものである。



【0028】

[合成例6]

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコに1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン82.2 g、水143g、トリフルオロメタンスルホン酸0.38gおよびトルエン500gを投入して混合し、攪拌しつつフェニルトリメトキシシラン524.7gを1時間かけて滴下し、滴下終了後、1時間加熱還流した。冷却後、下層を分離し、トルエン溶液層を3回水洗した。水洗したトルエン溶液層に水酸化カリウム0.40gを加え、水分離管から水を除去しながら還流した。水の除去完了後、固形分濃度が75重量%となるまで濃縮し、さらに5時間還流した。冷却後、酢酸0.47gを投入して中和した後、ろ過して得られたトルエン溶液を減圧濃縮して、下記平均単位式と平均組成式で示される25℃で固体状のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂420gを得た。



【0029】

[合成例7]

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコにフェニルトリメトキシシラン194.6gとトリフルオロメタンスルホン酸0.22gを投入して混合し、攪拌しつつ水13.3gを15分間で滴下し、滴下終了後、1時間加熱還流した。室温まで冷却した後、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン118.6gを加え、攪拌しつつ、酢酸88.4gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、混合液を攪拌しつつ50℃に昇温し、3時間反応させた。室温まで冷却した後、トルエンと水を加え、良く混合して静置し、水層を分離した。トルエン溶液層を3回水洗した後、減圧濃縮して、下記シロキサン単位式と平均組成式で示され、25℃で液状のメチル

フェニルハイドロジェンオリゴシロキサン220gを得た。その粘度は0.25 Pa・sであった。
(HMe₂SiO_{1/2})_{0.6}(PhSiO_{3/2})_{0.4}

Ho_{0.60}Me_{1.20}Ph_{0.40}SiO_{0.90}

【0030】

[合成例8]

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコにフェニルトリメトキシシラン302.8gとトリフルオロメタンスルホン酸0.27gを投入して混合し、攪拌しつつ、水32.1gを15分間かけて滴下し、滴下終了後、1時間加熱還流した。室温まで冷却した後、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン82.0gを加え、攪拌しつつ酢酸61.1gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、混合液を攪拌しつつ50℃に昇温して3時間反応させた。室温まで冷却した後、トルエンと水を加え、良く混合して静置し、水層を分離した。トルエン溶液層を3回水洗した後、減圧濃縮して、下記シロキサン単位式と平均組成式で示され、25℃で液状のメチルフェニルハイドロジェンポリシロキサン260gを得た。その粘度は9.8 Pa・sであった。

(HMe₂SiO_{1/2})_{0.4}(PhSiO_{3/2})_{0.6}

Ho_{0.40}Me_{0.80}Ph_{0.60}SiO_{1.10}

【0031】

[実施例1]

合成例1で得た水酸基含有メチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、合成例7で得たメチルフェニルハイドロジェンポリシロキサン30重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.013重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.20重量部を均一になるまで混合して、粘度3.4Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物のタイプDデュロメータによる硬さは77であり、850nmでの透過率は98.3%であった。硬化物を相対湿度85%、温度85℃の恒温恒湿オープン中に15時間放置した後、相対湿度25%、温度25℃の空気中に取り出して30分、1時間、3時間、6時間後の850nmでの透過率を測定したところ、それぞれ、98.0%、97.8%、98.1%、98.2%、透過率の低下率はそれぞれ、0.3%、0.5%、0.2%、0.1%であり、白濁は観察されなかった。

【0032】

[実施例2]

合成例2で得た水酸基含有メチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、合成例8で得たメチルフェニルハイドロジェンポリシロキサン30重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.013重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.25重量部を均一になるまで混合して、粘度84Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物のタイプDデュロメータによる硬さは74であり、850nmでの透過率は98.8%であった。硬化物を相対湿度85%、温度85℃の恒温恒湿オープン中に15時間放置した後、相対湿度25%、温度25℃の空気中に取り出して30分、1時間、3時間、6時間後の850nmでの透過率を測定したところ、それぞれ、98.2%、98.4%、98.6%、98.8%、透過率の低下率はそれぞれ、0.6%、0.4%、0.2%、0%であり、白濁は観察されなかった。

【0033】

[実施例3]

合成例3で得た水酸基とメトキシ基を含有するメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、合成例7で得たメチルフェニルハイドロジェンポリシロキサン20重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.012重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.25重量部を均一になるまで混合して、粘度68Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物のタイプDデュロメータによる硬さは75であり、850nmでの透過率は99.3%であった。硬化物を相対湿度85%、温度85℃の恒温恒湿オープン中に15時間放置した後、相対湿度25%、温度25℃の空気中に取り出して30分、1時間、3時間

、6時間後の850nmでの透過率を測定したところ、それぞれ、99.0%、98.8%、98.5%、98.8%、透過率の低下率はそれぞれ、0.3%、0.5%、0.8%、0.5%であり、白濁は観察されなかった。

【0034】

[実施例4]

合成例4で得た水酸基とメトキシ基を含有するメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、合成例7で得たメチルフェニルヒドロジェンポリシロキサン33重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.012重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.25重量部を均一になるまで混合して、粘度9.3Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物のタイプDデュロメータによる硬さは74であり、曲げ強さは34MPaであり、850nmでの透過率は99.5%であった。硬化物を相対湿度85%、温度85℃の恒温恒湿オープン中に15時間放置した後、相対湿度25%、温度25℃の空気中に取り出して30分、1時間、3時間、6時間後の850nmでの透過率を測定したところ、それぞれ、99.2%、99.2%、99.4%、99.5%、透過率の低下率はそれぞれ、0.3%、0.3%、0.1%、0%であり、白濁は観察されなかった。

【0035】

[実施例5]

合成例4で得た水酸基とメトキシ基を含有するメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、合成例7で得たメチルフェニルヒドロジェンポリシロキサン40重量部、3,3-ジフェニル-1,5-ジビニル-1,1,5,5-テトラメチルトリシロキサン10重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.015重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.30重量部を均一になるまで混合して、粘度0.37Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物のタイプDデュロメータによる硬さは71であり、曲げ強さは33MPaであり、850nmでの透過率は99.2%であった。硬化物を相対湿度85%、温度85℃の恒温恒湿オープン中に15時間放置した後、相対湿度25%、温度25℃の空気中に取り出して30分、1時間、3時間、6時間後の850nmでの透過率を測定したところ、それぞれ、98.3%、98.5%、99.1%、99.2%、透過率の低下率はそれぞれ、0.9%、0.7%、0.1%、0%であり、白濁は観察されなかった。

【0036】

[比較例1]

合成例5で得た水酸基含有メチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、合成例7で得たメチルフェニルヒドロジェンポリシロキサン30重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.013重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.20重量部を均一になるまで混合して、粘度8.0Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物のタイプDデュロメータによる硬さは77であり、850nmでの透過率は98.6%であった。硬化物を相対湿度85%、温度85℃の恒温恒湿オープン中に15時間放置した後、相対湿度25%、温度25℃の空気中に取り出して30分、1時間、3時間、6時間後の850nmでの透過率を測定したところ、それぞれ、89.2%、82.0%、83.3%、95.5%、透過率の低下率はそれぞれ、9.5%、17%、16%、3.1%であり、1時間後と3時間後には、目視での明確な白濁が観察された。

【0037】

[比較例2]

合成例6で得たメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、合成例7で得たメチルフェニルヒドロジェンポリシロキサン20重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.012重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.25重量部を均一になるまで混合して、粘度102Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製し

た。硬化物のタイプDデュロメータによる硬さは75であり、850nmでの透過率は99.5%であった。硬化物を相対湿度85%、温度85℃の恒温恒湿オープン中に15時間放置した後、相対湿度25%、温度25℃の空気中に取り出して30分、1時間、3時間、6時間後の850nmでの透過率を測定したところ、それぞれ、35.5%、45.0%、60.1%、68.8%、透過率の低下率はそれぞれ、74%、55%、60%、31%であり、取り出し直後から目視で白濁が観察され、1日経過後も白濁が観察された。

【0038】

[比較例3]

合成例6で得たメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、合成例7で得たメチルフェニルヒドロジェンポリシロキサン40重量部、3,3-ジフェニル-1,5-ジビニル-1,1,5,5-テトラメチルトリシロキサン10重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.015重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.30重量部を均一になるまで混合して、粘度0.58Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物のタイプDデュロメータによる硬さは65であり、曲げ強さは16MPaであり、850nmでの透過率は99.3%であった。硬化物を相対湿度85%、温度85℃の恒温恒湿オープン中に15時間放置した後、相対湿度25%、温度25℃の空気中に取り出して30分、1時間、3時間後の850nmでの透過率を測定したところ、それぞれ、20.4%、27.0%、44.6%、71.0%、透過率の低下率はそれぞれ、89%、73%、55%、28%であり、取り出し直後から目視で白濁が観察され、1日経過後も白濁が観察された。

【0039】

上記の実施例および比較例に使用した成分（A）を示す平均組成式(1)中のa、b、cとR²中のフェニル基のモル%（Ph%と略す）、成分（B）を示す平均組成式(2)中のd、eとR²中のフェニル基のモル%（Ph%と略す）を表1に示した。なお、比較例における括弧内の値は、本発明の特許請求範囲に含まれない特性値を示している。

【0040】

【表1】

	成分(A)				成分(B)		
	a	b	c	Ph%	d	e	Ph%
実施例1	0.20	1.20	0.22	50	0.60	1.60	25
実施例2	0.12	1.12	0.25	79	0.40	1.40	43
実施例3	0.15	1.18	0.34	72	0.60	1.60	25
実施例4	0.25	1.29	0.32	58	0.60	1.60	25
実施例5	0.25	1.29	0.32	58	0.60	1.60	25
比較例1	0.20	1.20	(0.13)	50	0.60	1.60	25
比較例2	0.25	1.25	(0)	60	0.60	1.60	25
比較例3	0.25	1.25	(0)	65	0.60	1.60	25

【0041】

上記の実施例および比較例における成分（A）、成分（B）および反応性希釈剤の3,3-ジフェニル-1,5-ジビニル-1,1,5,5-テトラメチルトリシロキサン（表中、希釈剤と記す）との配合比ならびに組成物の25℃における粘度、硬化物のタイプDデュロメータによる硬さ（表中、硬さと略す）、曲げ強さ、850nmにおける初期透過率、相対湿度85%、温度85℃のオープン中で15時間放置し、相対湿度25%、温度25℃の空気中に取り出してから1時間後の透

過率（表中、処理後透過率と記す）を表2に示した。なお、比較例における括弧内の値は本発明の特許請求範囲に含まれない特性値を示している。

【0042】

【表2】

	配合比			粘度 (Pa・s)	硬さ	曲げ強 さ (MPa)	初期透 過率 (%)	処理後透 過率(%)
	(A)	(B)	希釈 剤					
実施例1	100	30	-	3.4	77	-	98.3	97.8
実施例2	100	30	-	84	74	-	98.8	98.4
実施例3	100	20	-	68	75	-	99.3	98.3
実施例4	100	33	-	9.3	74	34	99.5	99.2
実施例5	100	40	10	0.37	71	33	99.2	98.5
比較例1	100	30	-	8.0	77	-	98.6	(82.0)
比較例2	100	20	-	102	75	-	99.5	(45.0)
比較例3	100	40	10	0.58	65	(16)	99.3	(27.0)

【産業上の利用可能性】

【0043】

本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、流動性、成形性が優れ、その硬化物が透明、高硬度、高強度でありながら、高湿度下で加熱後も白濁を起こさない。ので、光学部材、すなわち、可視光、赤外線、紫外線、遠紫外線、X線、レーザーなどの光がその中を通過する部材の調製用に有用である。とりわけ、使用中高温高湿度雰囲気さらされる部材の調製用に有用である。また、本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、組成物の粘度が1Pa・s未満の場合であっても、高い硬度と強度の硬化物を与えるので、低粘度を必要とするスピンコーティング、インクジェット法、マイクロインプリント法、浸透法などの作業に適している。そのため、薄膜形成、微細パターン形成、微細空隙のシーリングを必要とする層間絶縁膜、光導路、カラーフィルタ、マイクロレンズアレイ、フレネルレンズなどの成形やアンダーフィル絶縁剤の調製に有用である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】流動性、成形性が優れ、硬化物が透明、高硬度、高強度であり、高湿度下で加熱後も白濁を起こさない付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物、粘度1Pa・s未満でも高い硬度と強度の硬化物を与える付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】

(A)少なくともアルケニル基、水酸基とフェニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂100重量部、(B)少なくともフェニル基を含有するオルガノハイドロジェンオリゴシロキサンもしくはオルガノハイドロジェンポリシロキサン20～100重量部、(C)触媒量の付加反応硬化触媒からなる付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。その硬化物のタイプDデュロメータ硬さが60～100であり、硬化物を相対湿度85%温度85℃の雰囲気中に15時間放置後、相対湿度25%温度25℃の雰囲気中に取り出してから6時間以内では硬化物の850nmでの透過率の初期の透過率からの低下率が10%以下である。

【選択図】なし

特願 2 0 0 3 - 4 2 3 7 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 0 0 7 7]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 1 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

氏 名

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 2 3 7 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 0 9 1 8 5]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 1 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内1丁目1番3号

氏 名

ダウ コーニング アジア株式会社